

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

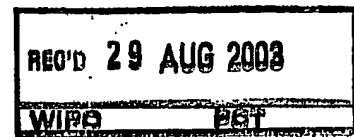
11 JAN 2005
06.08.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 2 年 7 月 1 2 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 2 - 2 0 4 7 4 0
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 2 - 2 0 4 7 4 0]



出 願 人 旭化成株式会社
Applicant(s):

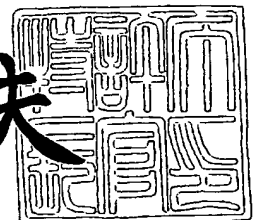
PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

BEST AVAILABLE COPY

2 0 0 3 年 7 月 3 0 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 X1020177

【提出日】 平成14年 7月12日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C08L 1/00

【発明者】

【住所又は居所】 宮崎県延岡市旭町 6丁目 4 1 0 0 番地 旭化成株式会社
内

【氏名】 柳沼 義仁

【発明者】

【住所又は居所】 宮崎県延岡市旭町 6丁目 4 1 0 0 番地 旭化成株式会社
内

【氏名】 持原 延吉

【発明者】

【住所又は居所】 宮崎県延岡市旭町 6丁目 4 1 0 0 番地 旭化成株式会社
内

【氏名】 田中 百合香

【発明者】

【住所又は居所】 宮崎県延岡市旭町 6丁目 4 1 0 0 番地 旭化成株式会社
内

【氏名】 大谷 哲也

【特許出願人】

【識別番号】 000000033

【氏名又は名称】 旭化成株式会社

【代表者】 山本 一元

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 011187

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 水分散性セルロースおよびその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 植物細胞壁を原料とした微細な繊維状のセルロースであって、水中で安定に懸濁する成分（長径：0.5～30 μm 、短径：2～600 nm、長径／短径比：20～400）を30質量％以上含有し、かつ、0.5質量％水分散液とした時の損失正接が1未満であることを特徴とする水分散性セルロース。

【請求項2】 水中で安定に懸濁する成分を50質量％以上含有し、かつ、0.5質量％水分散液とした時の損失正接が0.6未満であることを特徴とする請求項1記載の水分散性セルロース。

【請求項3】 請求項1または2記載の水分散性セルロースを0.0005～7質量％と、水からなることを特徴とする水性懸濁状組成物。

【請求項4】 請求項1または2記載の水分散性セルロースを50～95質量％と、水溶性高分子および／または親水性物質を5～50質量％含むことを特徴とする水分散性乾燥組成物。

【請求項5】 水に分散した時、水中で安定に懸濁する成分が30質量％以上であり、かつ、0.5質量％水分散液とした時の損失正接が1未満であることを特徴とする請求項4記載の水分散性乾燥組成物。

【請求項6】 水溶性高分子がカルボキシメチルセルロース・ナトリウムであることを特徴とする請求項4または5記載の水分散性乾燥組成物。

【請求項7】 請求項6記載の水分散性乾燥組成物と、アルギン酸ナトリウム、グアーガム、グルコマンナンから選ばれる少なくとも1種の高糖類を含むことを特徴とするゲル形成性組成物。

【請求項8】 請求項6記載の水分散性乾燥組成物と、アルギン酸ナトリウム、グアーガム、グルコマンナンから選ばれる少なくとも1種の高糖類を水に分散した後、加熱処理することを特徴とするゲル状物の製造方法。

【請求項9】 平均重合度が400～12000で、かつ、 α -セルロース含有量が60～100質量％（但し、平均重合度が1300未満で、かつ、 α -

セルロース含有量が90質量%を越える場合を除く)である植物細胞壁を起源としたセルロース性物質を、

- (1) 長さ4 mm以下の繊維状粒子の水分散液とし、
- (2) 0.5質量%水分散液における沈降容積が70体積%以上となるように処理し、

(3) 高圧ホモジナイザーにて60～414 MPaの圧力で処理する、
という工程を含むことを特徴とする請求項1または2記載の水分散性セルロース、
或いは請求項3記載の水性懸濁状組成物の製造方法。

【請求項10】 請求項9記載の(1)の工程で水溶性高分子および/または親水性物質を配合することを特徴とする請求項3記載の水性懸濁状組成物の製造方法。

【請求項11】 水溶性高分子がカルボキシメチルセルロース・ナトリウムであることを特徴とする請求項10記載の水性懸濁状組成物の製造方法。

【請求項12】 平均重合度が400～12000で、かつ、 α -セルロース含有量が60～100質量% (但し、平均重合度が1300未満で、かつ、 α -セルロース含有量が90質量%を越える場合を除く)である植物細胞壁を起源としたセルロース性物質を、

- (1) 長さ4 mm以下の繊維状粒子と、水溶性高分子および/または親水性物質を含む水分散液とし、

(2) 0.5質量%水分散液における沈降容積が70体積%以上となるように処理し、

(3) 高圧ホモジナイザーにて60～414 MPaの圧力で処理し、

(4) さらに水溶性高分子および/または親水性物質を配合し、

(5) 乾燥する、

という工程をとることを特徴とする請求項4または5記載の水分散性乾燥組成物の製造方法。

【請求項13】 水溶性高分子がカルボキシメチルセルロース・ナトリウムであることを特徴とする請求項12記載の水分散性乾燥組成物の製造方法。

【請求項14】 請求項1または2記載の水分散性セルロース、或いは請求

項3または4記載の水性懸濁状組成物、或いは請求項4～6いずれか1項に記載の水分散性乾燥組成物、或いは請求項7記載のゲル形成性組成物を含むことを特徴とする食品組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は水分散性のセルロース、およびその乾燥組成物、およびそれらの製造方法に関する。さらに本発明は、主として液状／ゾル状／ゲル状／ペースト状／固形状の食品の耐熱／乳化／懸濁／増粘／経時等の安定化、および食感改良、および耐熱性を有する新規なゲル組成物に関わる。

【0002】

【従来の技術】

食品に使用されるセルロース系の素材としては、セルロース粉末、結晶セルロース、微小繊維状セルロース（ミクロフィブリル化セルロース、MFC）、微生物セルロース（バクテリアセルロース、網状セルロース）等が知られている。

セルロース粉末は、粒子が大きいので特に飲料などの固形分濃度の低い食品や柔らかい食感の食品に配合されると、食したときにざらつきが感じられる場合が多い。そのため、シュレッドチーズ（固結防止）や、クッキー（焼成時の保形性向上）など、用途は限られる。

【0003】

結晶セルロースは、水中で微小な粒子に崩壊するグレードが開発され、ざらつき感は極めて少なく、特に液状食品の懸濁安定性などに機能を発揮する。一方、低粘度であるということが特徴であり、増粘剤として用いるには配合量を多くする必要があった。

微小繊維状セルロースとしては特開昭56-100801号公報、特開昭61-215601号公報、特開昭60-186548号公報、特開平9-59302号公報などが知られている。これらは基本的に、セルロース物質の懸濁液を小径オリフィスに複数回通過させ、そのとき3000～8000 psi（約21～約56 MPa）あるいは100 kg/cm²（約10 MPa）以上の圧力差を与

えることによって製造されている。しかしながらこのような圧力差では処理回数を重ねても、微小繊維化が十分に進行せず、粗大な繊維状物質が多量に残っていた。そのためザラツキ感やきしみ感などの不良な食感を与え、また、微小繊維状成分の絶対量が少ないことから、食品に十分な粘度および安定性を付与するに至らない場合が多かった。

【0004】

上記技術をさらに発展させたものとして超微細フィブリル化セルロース（特開平8-284090号公報）がある。まず、この技術では、原料としてパルプを使用する。但し、その起源の樹種やパルプ化方法を問わない。これを叩解機（ビーター、ジョルダン、コニカルリファイナー、シングルディスクリファイナー、ダブルディスクリファイナー、等）で予備叩解する。予備叩解は、KAJANI社製の繊維長分布測定装置（FS-200）で測定される数平均繊維長が0.8mm以上の場合、フリーネスを400ml C S F以下になるまで、また、0.8mm未満の場合は600ml C F S以下になるまで行う。次いで粒度が16～120番の砥粒からなる砥粒板を装着した砥粒板擦り合せ装置（増幸産業株式会社製「スーパーグラインデル」）を用いて、フリーネスを300ml C F S以下にする。さらに高圧ホモジナイザー（ナノマイザー株式会社製「ナノマイザー」、マイクロフルイディックス株式会社製「マイクロフルイダイザー」、等）を用いて、500～2000 kg/cm²（約49～196 MPa）の圧力で処理することにより、保水度（JAPAN TAPPI No. 26に指示されている方法）が350%以上、数平均繊維長（KAJANI社製の繊維長分布測定装置（FS-200）の測定による）が0.05～0.1mm、繊維の全本数に対する積算本数の95%以上が0.25mm以下（同）であり、繊維の軸比が50以上であるという「超微細フィブリル化セルロース」が調製される。なお、同公報によると、粒子の形状は光学顕微鏡と電子顕微鏡による直接観察の結果「繊維幅は1μm以下であり、一番短い繊維で50μm程度」であり、よって「軸比は50以上」である。

【0005】

この超微細フィブリル化セルロースは、塗工紙製造用の塗料や染色紙製造用の

染顔料キャリアーに配合する添加剤として適性があるのだが、食品用素材として使用するには太く、長い成分が多すぎる。その一方、細くて水に懸濁安定な成分が少ないため、食品の安定化効果が不十分であり、しかもザラツキなどの不良な食感がもたらされてしまう。細さ、そしてそれによってもたらされる水懸濁性は、例えば JAPAN TAPPI No. 26 に示されている保水度を測定する場合の濾過操作において、篩目に目詰まりして操作できないか、あるいは全ての成分が篩を通過してしまい、値を得ることが出来ないくらいにならないと、食品用素材としては使用が限られてしまう。

【0006】

ビートパルプを原料としたマイクロフィブリル化セルロース（特表平11-501684号公報）の開示もある。これは「セルロース」と称しているが、実際はビートパルプに含まれるペクチンやヘミセルロースとセルロースが会合した物質であり、それが高粘度であるなどの特徴を発揮する大きな要因となっている。そのペクチンおよびヘミセルロースは「カルボン酸による帯電」という形で定義されているのだが、化学的組成の実態は不明である。

【0007】

微生物セルロースはバクテリアセルロース、細菌網状セルロース、発酵セルロースなどとも呼ばれるものであり、アセトバクター属、グルコノバクター属、シェードモナス属、アグロバクテリウム属などに属する微生物が産出するセルロースのことである。このセルロースはきわめて純粋で、かつ、マイクロフィブリルが発達した状態で微生物の細胞外に放出される。そのため精製が容易であり、その結果として得られるものは結晶化度が高く、セルロースの結晶構造解析用の材料として有用であった。このセルロースは、他の植物細胞壁由来のセルロースとは異なるユニークなマイクロフィブリル構造を持つことから、音響用材料、製紙用添加剤、食品添加剤としての応用が検討されてきた。食品用においては、増粘、あるいは懸濁安定機能が認められ、微生物を培養する培地に特定の高分子物質を添加したり、攪拌しながら培養したり、そのようにして得られたものを離解したり、さらには、再分散性の乾燥粉末として使用する試みがあった（特開平3-157402号公報、特開平8-291201号公報、特表2000-512850

号公報)。しかしながら、微生物の培養によるセルロースの生産は、培地のコストが高いこと、セルロースの生産速度が低いことなどの課題を解決するに至らず、現状では、経済的な生産技術は確立されていない。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の課題は、食品に十分な増粘性および安定性（耐熱性、懸濁性、乳化性）を付与することのできる食品用の素材を提供することにある。そしてそれを達成するために、安価な植物細胞壁由来のセルロースを原料とし、細長い形状のきわめて微細なセルロース素材を、経済的なプロセスで製造することにある。さらには、セルロースを主体とした新規なゲルを提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、水分散性の微細な繊維状のセルロースを使用することで、課題を解決し、本発明をなすに至った。すなわち本発明は、以下の通りである。

(1) 植物細胞壁を原料とした微細な繊維状のセルロースであって、水中で安定に懸濁する成分（長径：0.5～30 μm 、短径：2～600 nm、長径／短径比：20～400）を30質量%以上含有し、かつ、0.5質量%水分散液とした時の損失正接が1未満であることを特徴とする水分散性セルロース。

(2) 水中で安定に懸濁する成分を50質量%以上含有し、かつ、0.5質量%水分散液とした時の損失正接が0.6未満であることを特徴とする(1)に記載の水分散性セルロース。

(3) (1)または(2)に記載の水分散性セルロース0.0005～7質量%と、水からなることを特徴とする水性懸濁状組成物。

(4) (1)または(2)の水分散性セルロースを50～95質量%と、水溶性高分子および／または親水性物質を5～50質量%含むことを特徴とする水分散性乾燥組成物。

【0010】

(5) 水に分散した時、水中で安定に懸濁する成分が30質量%以上であり、かつ、0.5質量%水分散液とした時の損失正接が1未満であることを特徴とする

(4) に記載の水分散性乾燥組成物。

(6) 水溶性高分子がカルボキシメチルセルロース・ナトリウムであることを特徴とする(4)または(5)の水分散性乾燥組成物。

(7) (6) に記載の水分散性乾燥組成物と、アルギン酸ナトリウム、グアーガム、グルコマンナンから選ばれる少なくとも1種多糖類を含むことを特徴とするゲル形成性組成物。

(8) (6) に記載の水分散性乾燥組成物と、アルギン酸ナトリウム、グアーガム、グルコマンナンから選ばれる少なくとも1種多糖類を水に分散した後、加熱処理することを特徴とするゲル状物の製造方法。

【0011】

(9) 平均重合度が400～12000で、かつ、 α -セルロース含有量が60～100質量%（但し、平均重合度が1300未満で、かつ、 α -セルロース含有量が90質量%を超える場合を除く）である植物細胞壁を起源としたセルロース性物質を、

[1] 長さ4mm以下の繊維状粒子の水分散液とし、

[2] 0.5質量%水分散液における沈降容積が70体積%以上となるように処理し、

[3] 高圧ホモジナイザーにて60～414MPaの圧力で処理する、
という工程をとることを特徴とする(1)または(2)に記載の水分散性セルロース、或いは(3)に記載の水性懸濁状組成物の製造方法。

(10) (9) に記載の[1]の工程で水溶性高分子および/または親水性物質を配合することを特徴とする(3)に記載の水性懸濁状組成物の製造方法。

(11) 水溶性高分子がカルボキシメチルセルロース・ナトリウムであることを特徴とする(10)に記載の水性懸濁状組成物の製造方法。

【0012】

(12) 平均重合度が400～12000で、かつ、 α -セルロース含有量が60～100質量%（但し、平均重合度が1300未満で、かつ、 α -セルロース含有量が90質量%を超える場合を除く）である植物細胞壁を起源としたセルロース性物質を、

- [1] 長さ4 mm以下の繊維状粒子と、水溶性高分子および／または親水性物質を含む水分散液とし、
- [2] 0.5質量%水分散液における沈降容積が70体積%以上となるように処理し、
- [3] 高圧ホモジナイザーにて60～414 MPaの圧力で処理し、
- [4] さらに水溶性高分子および／または親水性物質を配合し、
- [5] 乾燥する、
- という工程をとることを特徴とする(4)または(5)に記載の水分散性乾燥組成物の製造方法。

【0013】

(13) 水溶性高分子がカルボキシメチルセルロース・ナトリウムであることを特徴とする(12)に記載の水分散性乾燥組成物の製造方法。

(14) (1)または(2)に記載の水分散性セルロース、或いは(3)または(4)に記載の水性懸濁状組成物、或いは(4)～(6)のいずれかに記載の水分散性乾燥組成物、或いは(7)に記載のゲル形成性組成物を含むことを特徴とする食品組成物。

【0014】

以下、本発明を詳しく説明する。

本発明の水分散性セルロースは植物細胞壁を原料とする。具体的には、工業的に使用が可能なものが好ましく、木材(針葉樹、広葉樹)、コットンリンター、ケナフ、マニラ麻(アバカ)、サイザル麻、ジュート、サバイグラス、エスパルト草、バガス、稲わら、麦わら、葦、竹などの天然セルロースを主成分とするパルプが使用される。そのため、コストが低く、安定的に原料を入手することができるので、経済的に製品を市場に供給することができる。

【0015】

綿花、パピルス草、ビート、こうぞ、みつまた、ガンピなども使用が可能だが、原料の安定的な確保が困難であること、セルロース以外の成分の含有量が多いこと、ハンドリングが難しいことなどの理由で好ましくない場合がある。植物細胞壁を原料としない微生物セルロースは、価格および原料確保の問題を解決でき

ないので、本発明の原料としては含まれない。再生セルロースを原料とした場合、十分な性能が発揮されないので、再生セルロースもまた本発明の原料としては含まれない。

【0016】

効率よく、性能の良いものを製造するためには、平均重合度が400～12000で、かつ、 α -セルロース含有量が60～100質量%であるものであることが好ましい。但し、平均重合度が1300未満で、かつ、 α -セルロース含有量が90質量%を越えるものは含まれない。より好ましくは α -セルロース含有量が85質量%以下、最も好ましくは75質量%以下である。(重合度および α -セルロース含量の測定方法は後述する。) 好ましい原料の具体的例は、木材パルプ、コットンリントールパルプ、麦わらパルプ、稲わらパルプ、竹パルプなどである。

【0017】

本発明の水分散性セルロースは、微細な繊維状のセルロースからなる。ここで「微細な繊維状」とは、光学顕微鏡および電子顕微鏡にて観察・測定されるものの、長さ(長径)が0.5 μm ～1mm程度、幅(短径)が2nm～60 μm 程度、長さとの幅の比(長径/短径)が5～400程度であることを意味する。

本発明の水分散性セルロースは、水中で安定に懸濁する成分を含有する。具体的には、0.1質量%濃度の水分散液状態として、これを1000Gで5分間遠心分離した時においても、沈降することなく水中に安定に懸濁しているという性質を有する成分であり、高分解能走査型電子顕微鏡(SEM)にて観察・測定される長さ(長径)が0.5～30 μm であり、幅(短径)が2～600nmであり、長さとの幅の比(長径/短径比)が20～400である繊維状のセルロースからなる。好ましくは、幅が100nm以下であり、より好ましくは50nmである。通常セルロース粒子の水分散系は白濁することが特徴であり、その白さゆえに食品においてはクラウディ剤として使用されることがある。しかしながら本発明の水分散性セルロースの好ましい実施態様、すなわちほとんどの成分の幅が100nm以下になると、光の透過性が上がり、透明性を増してくるという特徴を有する。この成分は本発明において最も重要な要素であり、系の粘度を増加させ

る性質、固体微粒子を水中で安定に懸濁させる性質、乳化系の耐熱安定性を向上させる性質、他の多糖類と相互作用してゲルを形成する性質などを発揮する原因となるものである。

【0018】

本発明の水分散セルロースは、この「水中で安定に懸濁する成分」を30質量%以上含有する。この成分の含有量が30質量%未満であると、前述の機能が十分に発揮されない。含有量が多いほど好ましいが、50質量%以上であればより好ましい。なお、この成分の含有量は特に断らない限り、全セルロース中の存在比率を表すものであり、水溶性成分が含まれている場合であってもそれが含まれないように測定・算出される。

【0019】

本発明の水分散性セルロースは、0.5質量%濃度の水分散液において、歪み10%、周波数10rad/sの条件で測定される損失正接 ($\tan \delta$) が1未満であり、好ましくは0.6未満である。この値は、水分散液の動的粘弾性を示すものであり、値が低いほど水分散液がゲル的な性質をとる。ゲルとは、たとえば高分子水溶液においては、溶質（高分子鎖）が三次元的な網目構造を形成し、溶媒（水）を不動化（固定化）する状態と考えられている。一般論として、ゲル形成性水溶性高分子の場合、低濃度では損失正接が1以上であるが、濃度が上がるに連れて値が下がり、ゲルを形成する濃度では1未満となるといわれている。一方、本発明の水分散性セルロースは、前述の測定条件では損失正接が1未満であるが、流動性があり、真性のゲルではない。すなわち、低周波数あるいは低歪みにおいては分散質（微細な繊維状のセルロース）が三次元網目構造を形成し、分散媒（水）を固定化する性質、すなわちゲル的な性質を有する、ということである。損失正接が1以上であると、懸濁安定性や後述する他の多糖類とのゲル形成性が劣る。0.6未満であるとそれらの性能はさらに秀でたものとなる。

【0020】

本発明の水分散性セルロースは液体との混合（分散）状態、および固体（粉末）の状態を有する。好ましい状態は水と混合（分散）した状態であり、水分は輸送状の観点からより少ない方が好ましいが、水や食品中への配合（分散）のしや

すさの点から水分は80質量%以上が好ましい。水以外の液体としては親水性の液体、例えばエタノールやグリセリンがあげられる。好ましい実施態様は、水分分散性セルロース0.0005~7質量%と水からなる、スラリー状もしくはペースト状の水性懸濁状組成物であり、取り扱いおよび食品への配合性が良い。0.0005質量%未満であるとほとんど水と変わらず、なんら効果がない。7質量%以上だと流動性がなくなり、取り扱いが困難となる。水分分散性セルロースおよび水性懸濁状組成物には、単糖類、オリゴ糖類、糖アルコール類、デンプン類、可溶性デンプン、デンプン加水分解物、油脂類、蛋白質類、食塩、各種リン酸塩等の塩類、乳化剤、増粘剤、安定剤、ゲル化剤、酸味料、保存料、殺菌料、酸化防止剤、防かび剤、日持ち向上剤、香料、色素など食品に使用される成分を適宜配合することは自由である。但し、水性懸濁状組成物の場合、そのような成分の配合はおおよそ13質量%が上限である。それ以上となると、全体の固形分が高く、流動性が低下し、取り扱いが困難となる。すなわち、水性懸濁状組成物の好ましい組成は、水分分散性セルロース0.0005~7質量%、水80~99.9995質量%、その他の成分0~13質量%である。

【0021】

本発明の水分分散性セルロース（および水性懸濁状組成物）はきわめて水中での懸濁安定性が高い。そのため、従来の微小繊維状セルロースのように、保水度（JAPAN TAPPI紙パルプ試験方法No. 26）やろ水度（Freeness: JIS P 8121）を測定することができない。

保水度の場合、絶乾0.5g相当量のセルロースを含む水懸濁液を、目開き74 μ mの金属製ワイヤ（ ϕ 20mm）を張った金属製カップろ過器に注ぎ、吸引装置で徐々に吸引した時に均一なマット状とならなければならないが、本発明品は目詰まりを起こしてマット状にならないか、あるいは金属製ワイヤを通り抜けてしまう。目詰まりを起こした場合、その後の操作である3000G（15分）による遠心分離操作にて上部に離水が生じてしまう。

【0022】

また、ろ水度（カナダ標準形）の場合、黄銅製のふるい板（厚さ0.51mm、直径0.51mmの穴が表面1000mm²当たり969個ある）で濾過する

ような操作がある。0.3質量%のセルロース（パルプ）繊維水分散液を通す時、セルロース繊維がふるい板の上に積層することにより、水の落下速度が変わることを利用し、セルロース繊維の叩解の程度を判定するというものである。本発明品のろ水度を測定すると、水分散性セルロースはふるい板にとどまることなく通過してしまう。詳細を省くが、セルロース繊維の叩解（以下、微小繊維化、という）の程度が進行すると、ろ水度は段々小さくなるが、（製紙用パルプ繊維として）過剰に短く、細くなると、繊維がふるい板を繊維が通過するようになり、ろ水度は段々大きくなってゆく。すなわち微小繊維化が進行すると、ろ水度ははじめは減少するが、その後増加するのである。すなわち、測定の目的と原理から、極端に微細な繊維状になったセルロースの場合、このような測定を行うこと自体が不適当と言える。

【0023】

以上のことより、従来の微小繊維状セルロースは、保水度やろ水度を測定されていることを考えると、微細な繊維状の程度が本発明品ほどに進行していないということがわかる。すなわち本発明品は従来の微小繊維状セルロースとは一線を画するものと言える。

【0024】

本発明の水分散性乾燥組成物は、水分散性セルロースを50～95質量%と、水溶性高分子および／または親水性物質を5～50質量%からなる乾燥物であり、顆粒状、粒状、粉末状、鱗片状、小片状、シート状を呈する。この組成物は水中に投入し、機械的な剪断力を与えた時、粒子が崩壊し、微細な繊維状のセルロースが水中に分散するようになることが特徴である。水分散性セルロースが50質量%未満になると、セルロースの比率が低くなって効果が発揮されない。95質量%以上になると、相対的にその他の成分の配合比率が下がるので、水中の十分な分散性を確保することができない。機能発揮の程度と水中における分散性を確保するという観点からすると、水分散性セルロースの好ましい配合量は65～90質量%であり、水溶性高分子および／もしくは親水性物質の好ましい配合量は10～35質量%である。

【0025】

従来の微小繊維状セルロースにおいては、同様な乾燥組成物を調製する試みがなされている（特開昭59-189141号公報、特開平3-42297号公報、特開昭60-186548号公報、特開平9-59301号公報）。しかしながらこれらはいずれも、微小繊維状セルロースが乾燥前の状態に、十分に復元していなかった。これは、微小繊維化が不十分であり、分岐した束状の繊維が多数存在し、それらが乾燥時に角質化（合一）しやすいためと思われる。一方、本発明の水分散性セルロースは構成単位がきわめて微細な繊維状であり、分岐した束状の繊維が実質的に存在しないために、水溶性高分子等の角質化防止効果が有効に作用しやすいものと思われる。おそらくそのために、水中で分散されることにより、容易に乾燥前と同程度の状態に復帰する。

【0026】

本発明に使用される水溶性高分子とは、乾燥時におけるセルロース同士の角質化を防止する作用を有するものであり、具体的にはアラビアガム、アラビノガラクトタン、アルギン酸およびその塩、カードラン、ガッティーガム、カラギーナン、カラヤガム、寒天、キサンタンガム、グアーガム、酵素分解グアーガム、クインスードガム、ジェランガム、ゼラチン、タマリンド種子ガム、難消化性デキストリン、トラガントガム、ファーセルラン、プルラン、ペクチン、ローカントビーンガム、水溶性大豆多糖類、カルボキシメチルセルロース・ナトリウム、メチルセルロース、ポリアクリル酸ナトリウムなどから選ばれた1種または2種以上の物質が使用される。

【0027】

中でも、カルボキシメチルセルロース・ナトリウムが好ましい。このカルボキシメチルセルロース・ナトリウムとしては、カルボキシメチル基の置換度が0.5～1.5、1質量%水溶液の粘度が5～9000 mPa・s程度のものの使用が好ましい。より好ましくは、置換度が0.5～1.0、1質量%水溶液粘度が1000～8000 mPa・s程度のものである。

【0028】

本発明に使用される親水性物質とは冷水への溶解性が高く、粘性を殆どもたらず、常温で固体の物質であり、デキストリン類、水溶性糖類（ブドウ糖、果糖

、蔗糖、乳糖、異性化糖、キシロース、トレハロース、カップリングシュガー、パラチノース、ソルボース、還元澱粉糖化飴、マルトース、ラクツロース、フラクトオリゴ糖、ガラクトオリゴ糖等)、糖アルコール類(キシリトール、マルチトール、マンニトール、ソルビトール等)、より選ばれた1種または2種以上の物質である。水溶性高分子は前述の通り、セルロースの角質化を防ぐ効果があるが、物質によっては乾燥組成物内部への導水性が劣るため、水中での機械的剪断力を強く、長い時間与える必要が生じる場合がある。親水性物質は主としてこの導水性を強化する機能があり、具体的には乾燥組成物の水崩壊性を促進させる。この作用としては特にデキストリン類が強いため、デキストリン類を用いるのが好ましい。

【0029】

本発明に使用されるデキストリン類とは、澱粉を酸、酵素、熱で加水分解することによって生じる部分分解物のことであり、グルコース残基が主として $\alpha-1, 4$ 結合および $\alpha-1, 6$ 結合からなり、DE (dextrose equivalent) として、2~42程度のものが使用される。ブドウ糖や低分子オリゴ糖が除去された分枝デキストリンも使用することができる。

本発明の水分散性乾燥組成物には水分散性セルロースと水溶性高分子と親水性物質以外に、懸濁安定性や風味、外観等の改善を目的として、デンプン類、油脂類、蛋白質類、食塩、各種リン酸塩等の塩類、乳化剤、酸味料、甘味料、香料、色素等の食品に使用できる成分を適宜配合されていても良い。個々の成分の配合量は、計85質量%を最大とし、製造性、機能、価格等を適宜考慮して決定される。

【0030】

本発明の水分散性乾燥組成物は、前述の通り、水中に投入し、機械的な剪断力を与えた時、構成単位(粒子)が崩壊し、微細な繊維状のセルロースが水中に分散するようになる。このとき「機械的な剪断力」とは、0.5質量%水分散液を、回転型のホモジナイザーで、最大でも15000rpmで15分間分散するようなものであり、温度は80℃以下で処理することを意味する。

このようにして得られた水分散液は、乾燥前の状態、すなわち、「水中で安定

に懸濁する成分」が全セルロース分に対して30質量%以上存在する。そして、この水分散液の0.5質量%における損失正接は1未満である。水分散性セルロース中の「水中で安定に懸濁する成分」の含有量と損失正接の測定条件は後述する。水分散性セルロースは前述したとおり、長径は0.5~30 μ m、短径は2~600nmである。長径/短径比は20~400である。好ましくは、幅が100nm以下であり、より好ましくは50nmである。

【0031】

本発明の水分散性セルロース、水性懸濁状組成物、水分散性乾燥組成物の製法について説明するが、これらの製法に限定されない。

本発明の水分散性セルロースの原料としては、植物細胞壁を起源としたセルロース性物質が使用される。原料確保およびコストの問題があるので、植物細胞壁を起源としないセルロース製物質である微生物セルロースは含まれない。前述したが、効率よく、性能の良いものを製造するためには、平均重合度が400~12000で、かつ、 α -セルロース含有量が60~100質量%であるものであることが好ましい。但し、その範囲内でも平均重合度が1300未満で、かつ、 α -セルロース含有量が90質量%を越えるものは含まれない。より好ましくは α -セルロース含有量が85質量%以下、最も好ましくは75質量%以下である。特に好ましい原料は、木材パルプ、コットンリンターパルプ、麦わらパルプ、竹パルプである。原料の平均重合度が1300未満であり、かつ、 α -セルロース含有量が90質量%を越える場合は、水分散液の損失正接値を1未満とすることがきわめて難しい。(平均重合度および α -セルロース含量の測定方法は後述する。)

本発明の製造方法のポイントは、簡単に表現すれば、原料中に存在するマイクロフィブリルをできるだけ短繊維化させることなく取り出すことである。残念ながら現在の技術では引き裂くという作用のみを与えて「微細化」する装置はない。従って多少なりとも「短繊維化」は生じてしまう。平均重合度が低いと「短繊維化」が生じやすく、粗大な繊維がなくなるまで処理すると同時に短繊維化も進行し、結果として、水分散液の損失正接値は1以上となる。(以下、本発明においては、「短繊維化」とは繊維を切断等の作用により短くすること、あるいは短く

なった状態を意味する。また、「微細化」とは繊維を引き裂くなどの作用により細くすること、あるいは細くなった状態を意味する。)

【0032】

一方、 α -セルロース含有量もまた、その値が高いと、「微細化」と「短繊維化」が同時に進行するために、水分散液の損失正接値は1以上となりやすい。ちなみに、 α -セルロースとは17.5重量NaOH水溶液に溶解しない成分であり、これは重合度が比較的大きく、かつ、より結晶性の高い成分と考えられる。 α -セルロース以外の成分、すなわち、 β -セルロース、 γ -セルロース、ヘミセルロースなどの含有量が増えると、「短繊維化」よりも「微細化」が優位に進行するらしい。このため、 α -セルロース以外の成分の含有量が増えると、水分散液の損失正接値は1未満となりやすくなる。これは、 α -セルロース成分は結晶性の高いマイクロフィブリル成分を構成し、その他の成分はそれらの周辺に位置するという構造をとっているためではないかと推定する。

【0033】

本発明に使用される原料としては、この「微細化」と「短繊維化」の受けやすさのバランスで重要であり、方向としてはより平均重合度が高く、 α -セルロース含有量が低い方が好ましい。本発明者らはこの関係を詳細に検討し、原料の平均重合度が400~12000で、かつ、 α -セルロース含有量が60~100質量%の関係にあれば、「短繊維化」よりも「微細化」が優位に進行し、その結果として、水分散液の損失正接値は1未満となりやすい原料であることを見いだした。但し、平均重合度が低く、 α -セルロース含有量が高い場合、すなわち平均重合度が1300未満で、かつ、 α -セルロース含有量が90質量%を越える場合は「短繊維化」が「微細化」と同じか、あるいは優位に進行するため、不適當である。また、 α -セルロース含有量が60質量%未満であると、相対的に微細な繊維状のセルロースとなり得る成分が減少してしまうので、不適當である。

【0034】

本発明に使用される原料は、微細化の促進を目的として、前処理を行ってから使用してもよい。前処理法の例としてはたとえば、希薄なアルカリ水溶液（たとえば、1mol/LのNaOH水溶液）に数時間浸漬したり、希薄な酸水溶液に

浸漬したり、酵素処理したり、あるいは爆砕処理することなどがあげられる。

本発明に使用される原料は、まず、長さ4 mm以下の繊維状粒子に加工する。全個数(本数)の50%以上は約0.5 mm以上であることが好ましい。より好ましくは全ての粒子が3 mm以下、最も好ましくは2.5 mm以下である。方法としては、乾式/湿式いずれの方法でも可能である。乾式ならばシュレッダー、ハンマーミル、ピンミル、ボールミルなどが使用できるし、湿式ならば高速回転型ホモジナイザー、カッターミルなどが使用できる。必要に応じて各装置に投入しやすいサイズに加工した後に処理する。複数回処理を行ってもよい。湿式媒体攪拌型粉碎機のような強力な粉碎機にかけると過剰に短繊維化してしまうので好ましくない。

【0035】

好ましい機械はコミトロール (URSHEL LABORATORIES, Inc.) である。コミトロールを使用する場合は、例えば原料パルプを5~15 mm角に裁断した後、水分72~85%程度に含水させ、カッティングヘッドあるいはマイクロカットヘッドを装着した装置に投入して処理すればよい。

ついで、これを水に投入し、プロペラ攪拌、回転型ホモジナイザーなどを用いて、繊維状粒子が凝集することのない様に分散する。パルプ化の工程等の作用により繊維状粒子の長さが短い原料の場合は、この分散操作のみで長さ4 mm以下の繊維状粒子の水分散液とすることができる場合もある。濃度は0.1~5質量%程度が好ましい。この時、繊維状成分の懸濁安定性、凝集防止を目的として、水溶性高分子および/もしくは親水性物質を配合しても良い。カルボキシメチルセルロース・ナトリウムの配合は望ましい実施態様の一つである。

【0036】

ついで、この水分散液をある程度の短繊維化と、微細化の処理を施し、0.5質量%水分散液の沈降体積が70体積%以上になるようにする。好ましくは沈降体積が85体積%以上である。なお沈降体積とは、微細な繊維状のセルロースが均一に懸濁するように水に分散したもの100 mL (0.5質量%)を内径25 mmのガラス管に注ぎ込み、数回反転して内容物を攪拌した後、室温で4時間静置した時に観察される白濁した懸濁層の体積を意味する。装置としては高速回転

型ホモジナイザー、ピストン型ホモジナイザー、砥石回転型粉砕機などが使用できる。好ましい装置は砥石回転型粉砕機である。

【0037】

砥石回転型粉砕機とは、コロイドミルあるいは石臼型粉砕機の種類であり、例えば、粒度が16～120番の砥粒からなる砥石をすりあわせ、そのすりあわせ部に前述の水分散液を通すことで、粉砕処理される装置のことである。必要に応じて、複数回処理を行ってもよい。砥石を適宜変更するのは好ましい実施態様の一つである。砥石回転型粉砕機は、「短繊維化」と「微細化」の両作用を有するが、その作用は砥粒の粒度に影響を受ける。短繊維化を目的とする場合は46番以下の砥石が有効であり、微細化を目的とする場合は46番以上の砥石が有効である。46番はいずれの作用も有する。具体的な装置としては、ピュアファインミル（グランダーミル）（株式会社栗田機械製作所）、セレンディピター、スーパーマスコロイダー、スーパーグラインデル（以上、増幸産業株式会社）などがあげられる。

【0038】

ついで、この水分散液を高圧ホモジナイザーにて、60～414 MPaの圧力で処理することにより、水分散性セルロースおよび水性懸濁状組成物が調製される。必要に応じて複数回処理を行う。遠心分離等の操作によって分取してもよい。平均重合度が2000以上で、かつ、 α -セルロース含有量が90質量%を越える場合は10回以上あるいは20回以上、高圧ホモジナイザー処理する必要がある場合があるが、生産効率を考慮すると、原料や、砥石回転型粉砕機の処理条件を適当に選択することにより、6回以下にとどめることが好ましい。一般的には、処理回数を増やすと、粘度は上昇した後、徐々に低下してくる。これは、処理回数が増えると細くなる方は限界に近づくが、短くなる方は徐々に進行するため、「微細化」よりも「短繊維化」が優勢となるためと思われる。濃度は低いほど「微細化」が優勢に進むらしく、結果として見かけ粘度の最高到達値が高くなる。処理圧もまた低いほど最高到達粘度が高くなるが、処理回数がたくさん必要となる。その場合、 α -セルロース含有量が高いと、最高到達粘度に達しにくい。処理圧が高いとより少ない処理回数で最高到達粘度に到達するが、「短繊維化

」が進みやすく、絶対値はより低くなる。損失正接をより低くするためには、低濃度、低圧で処理してもよいが、効率が悪いいため、処理濃度と処理圧力は、性能と生産性を考慮して設定する必要がある。処理温度は5～95℃程度を適宜選択すればよい。より高温で処理する方が、性能的にも、また、生産性の観点からも好ましい。具体的な装置としては、圧力式ホモジナイザー（インベンスシステム株式会社、株式会社イズミフードマシナリー）、エマルジフレックス（A V E S T I N, I n c. ）、アルティマイザーシステム（株式会社スギノマシン）、ナノマイザーシステム（ナノマイザー株式会社）、マイクロフルイダイザー（M F I C C o r p. ）などがある。

【0039】

さらに水溶性高分子および／または親水性物質を配合し、乾燥する。水溶性高分子および／または親水性物質の投入は、水溶液としてから投入してもよいし、また、粉体のまま投入してもよい。粉体を投入する場合は、ままこになりやすく、特に固形分濃度が高い場合は流動性が悪いので、適宜、適当な攪拌・混合機を選択して使用する。乾燥は、公知の方法を使用すればよいが、乾燥物が硬いかたまりにならないような方法が望ましく、例えば、凍結乾燥法、噴霧乾燥法、棚段式乾燥法、ドラム乾燥法、ベルト乾燥法、流動床乾燥法、マイクロウェーブ乾燥法などが適当である。乾燥後の水分は、取り扱い性、経時安定性を考慮すれば、15質量%以下が好ましい。より好ましくは10質量%以下である。最も好ましくは6質量%以下である。2質量%未満になると静電気が帯電し、粉末の取り扱いが困難になる場合がある。

【0040】

乾燥物は必要に応じて粉砕する。粉砕機としてはカッターミル、ハンマーミル、ピンミル、ジェットミルなどが使用され、目開き2mmの篩をほぼ全通する程度に粉砕する。より好ましくは目開き425 μ mの篩をほぼ全通し、かつ、平均としては10～250 μ mとなるように粉砕する。

本発明の水分散性セルロース、水性懸濁状組成物、水分散性乾燥組成物およびゲル形成性組成物は水不溶性物質であるセルロースを主成分とするが、いちじくしく微細な繊維状になったものであるので食品に配合した場合、ザラツキや粉っ

ばさといった不良な食感がない。また、増粘性、保形性、懸濁安定性、乳化安定性、耐熱安定性（耐熱保形性、蛋白質の変性防止）やボディ感を付与する性能に優れる。

【0041】

本発明の水分散性セルロース、水性懸濁状組成物、水分散性乾燥組成物およびゲル形成性組成物を配合できる食品組成物の例としては、「コーヒー、紅茶、抹茶、ココア、汁粉、ジュース等の嗜好飲料」、「生乳、加工乳、乳酸菌飲料、豆乳等の乳性飲料」、「カルシウム強化飲料等の栄養強化飲料並びに食物繊維含有飲料等を含む各種の飲料類」、「バター、チーズ、ヨーグルト、コーヒーホイートナー、ホイッピングクリーム、カスタードクリーム、プリン等の乳製品類」、「アイスクリーム、ラクトアイス、アイスマルク、シャーベット、フローズンヨーグルト等の冷菓類」、「マヨネーズ、マーガリン、スプレッド、ショートニング等の油脂加工食品類」、「各種のスープ」、「シチュー類」、「ソース、タレ、ドレッシング等の調味料類」、「練りがらしに代表される各種練り調味料」、「ジャム、フラワーペーストに代表される各種フィリング」、「各種のアン、ゼリーを含むゲル・ペースト状食品類」、「パン、麺、パスタ、ピザ、コーンフレーク等の穀物を主成分とする食品類」、「キャンディー、クッキー、ビスケット、ホットケーキ、チョコレート、餅等を含む和・洋菓子類」、「蒲鉾、ハンペン等に代表される水産練り製品」、「ハム、ソーセージ、ハンバーグ等に代表される畜産製品」、「クリームコロッケ、中華用アン、グラタン、ギョーザ等の各種の惣菜類」、「塩辛、カス漬等の珍味類」、「経管流動食等の流動食類」、「サプリメント類」および「ペットフード類」等があげられる。これらの食品はレトルト食品、冷凍食品、電子レンジ用食品等のように、形態または用時調製の加工手法が異なっているとしても本発明に含まれる。

【0042】

現在、食品に配合される主要なセルロース製品は結晶セルロース（複合体）である。結晶セルロース複合体は水中で攪拌するとコロイド状の結晶セルロース微粒子が発生し、通常このような状態で食品に配合される。コロイド状結晶セルロース粒子は粒子表面のマイナスイオンに由来する粒子間反発力と、粒子の棒状形態

に由来する三次元的網目構造によって、懸濁安定性や乳化安定性などの機能を発揮していた。しかしながら、構成単位が粒子であるがゆえに、低pHになると粒子表面の荷電が中和されて懸濁安定性が低下したり、網目構造を形成するにはある程度の量が必要であった。

【0043】

しかしながら、本発明の水分散性セルロースはコロイド状の結晶セルロース粒子とは異なり、きわめて微細な繊維状の形状を有する。水中では折れ曲がったり、丸まったりすることなく、比較的まっすぐな状態で存在する。そのため、おおきな排除体積を有する。この立体障害が、増粘性、保形性、懸濁安定性、乳化安定性、耐熱安定性などの機能を発揮する原因と考えられる。そのため、きわめて低添加量で機能が発揮され、しかも、低pHや高イオン濃度環境においても粘度や懸濁安定性に影響を受けることが少ない。食品組成物中における水分散性セルロースの配合量は、配合する目的によって異なるが例を上げれば、低カロリーペーストで1～5質量%程度、ファットスプレッドで0.05～2質量%程度、マヨネーズタイプのドレッシングで0.3～0.5質量%程度、たれや液状ドレッシングで0.1～0.3質量%程度、飲料で0.0005～0.06質量%程度の配合量である。

【0044】

食品組成物に配合する場合は、他の粉末原料とともに配合し、公知の方法で製造すればよい。しかしながら、本発明品を単独で、あるいはいくつかの成分と共に1質量%程度の濃度で水分散液としてから食品組成物に配合することはより好ましい使用方法である。分散の際は、温度を60～80℃とし、高速回転型のホモジナイザーやピストン型のホモジナイザーを用いて実施することはさらに好ましい。

【0045】

本発明のゲル形成性組成物は、水分散性乾燥組成物とアルギン酸ナトリウム、グアーガム、グルコマンナンから選ばれる少なくとも1種の高糖類からなる。それらは粉体の混合物であり、およそ水分散性乾燥組成物10～90質量%と高糖類90～10質量%の比率である。

従来、結晶セルロースや微小繊維状セルロースの高濃度水分散液はゲルを形成することが知られているが、このゲルは「weak gel」と呼ばれるものであった。すなわち、わずかな応力がかかった場合には流動せず、弾性体のように挙動するが、大きな応力がかかった場合には流動するのである。しかも、応力が無くなれば、またもとの弱いゲル性を発揮するのである。このようなゲルはマヨネーズのようなやわらかさや流動性を示すが、ゼリーやプリンのような保形性や食感を呈することはない。

【0046】

ところが、本発明のゲル形成性組成物は、水分散液とした後、静置しておくとしゼリーやプリンのようなゲル、いわゆる真性のゲル (true gel) を形成する。真性のゲルは過剰な応力がかかると構造体が破壊してしまう点、weak gelとは異なる。真性のゲルをすりつぶすと小さなゲルの集まり、すなわちマイクロゲルという状態を呈するが、これはweak gelの一種である。

従来、複数の多糖類を併用してゲルを形成させる技術は多数あった。たとえば、キサントガムとローカストビーンガム、カラギーナンとローカストビーンガムなどがそれである。しかしながら、セルロースと他の多糖類からなる真性のゲルはかつて知られていなかった。

【0047】

本発明で使用されるアルギン酸ナトリウムとは、アルギン酸がナトリウムで中和された水溶性の多糖類である。アルギン酸は β -D-マンヌロン酸 (Mと略する) と α -L-グルロン酸 (Gと略する) からなる1, 4結合のブロック共重合体である。Mからなるブロック (M-M-M-M) と、Gからなるブロック (G-G-G-G) と、両残基が交互に入り交じっているブロック (M-G-M-G)、という3つのセグメントから成り立っている。また、グアーガムとはガラクトマンナン的一种であり、 β -D-マンノースが β -1, 4結合した主鎖と、 α -D-ガラクトースが α -1, 6結合した側鎖からなる構造を有する。マンノースとガラクトースの比率は約2:1である。グルコマンナンとは、D-グルコースとD-マンノースが β -1, 4結合した構造を有するものであり、グルコースとマンノースの比率は約2:3である。

【0048】

前述の通り、水分散性乾燥組成物とアルギン酸ナトリウム、グアーガム、グルコマンナンから選ばれる少なくとも1種の多糖類を水に分散した後、静置するとゲル状物を形成するが、これを加熱処理するとゲル強度がより高くなるので好ましい。この「加熱処理」とは30℃以上の温度に保つ操作を意味し、それは水分散液を静置してゲル状物を形成させるときであっても良いし、また、ゲル状物形成後、さらに加熱保持することであっても良い。

【0049】

加熱処理温度が高いほどより短時間で、より高いゲル強度になる。一度ゲル状物を形成した後に加熱処理を施す場合、ゲル状物を形成した時よりも高い温度、例えば60～120℃、あるいはそれ以上の温度で、数秒から数日の時間加熱することにより強度が著しく増加する。しかも、それを低温に戻してもその強度を維持する。いわゆる熱不可逆性である。このゲル状物は再度加熱しても溶解したり離水したりすることがなく、きわめて耐熱安定性が高い。添加量を低くすると、既存のゲルと同様に非常に柔らかいゲルとなるが、やはり耐熱安定性に優れ、離水したりすることがない。そのため、一般的なデザート等に使用される場合はもちろん、近年注目されている嚥下障害者用介護食のようなレトルト食品にも最適である。

【0050】

水分散性乾燥組成物の配合成分としては、水分散性セルロースとカルボキシメチルセルロース・ナトリウムからなるものが最適である。併用する多糖類は、前述の3物質の内、グルコマンナンが最も高いゲル強度を示すので、最適である。水分散性乾燥組成物と多糖類の配合比率は、それぞれ最適比率があるが、好ましい比率は50～90：50～10程度である。

【0051】

【発明の実施の形態】

次に、実施例により本発明をさらに具体的に説明する。なお、測定は以下の通り行った。

<セルロース性物質の平均重合度>

第十四改正日本薬局方「結晶セルロース」の重合度測定方法（確認試験（3））に準じて行う。

＜セルロース性物質の α -セルロース含有量＞

JIS P8101-1976（「溶解パルプ試験方法」5.5 α -セルロース）に準じて行う。

【0052】

＜セルロース繊維（粒子）の形状（長径、短径、長径／短径比）＞

セルロース繊維（粒子）のサイズの範囲が広いので、一種類の顕微鏡で全てを観察することは不可能である。そこで、繊維（粒子）の大きさに応じて光学顕微鏡、走査型顕微鏡（中分解能SEM、高分解能SEM）を適宜選択し、観察・測定する。

光学顕微鏡を使用する場合は、適当な濃度に調整したセルロース繊維（粒子）の水分散液をスライドガラスにのせ、さらにカバーガラスをのせて観察に供する。

また、中分解能SEM（JSM-5510LV、日本電子株式会社製）を使用する場合は、サンプル水分散液を試料台にのせ、風乾した後、Pt-Pdを約3nm蒸着して観察に供する。

【0053】

高分解能SEM（S-5000、株式会社日立サイエンスシステムズ製）を使用する場合は、サンプル水分散液を試料台にのせ、風乾した後、Pt-Pdを約1.5nm蒸着して観察に供する。

セルロース繊維（粒子）の長径、短径、長径／短径比は撮影した写真から15本（個）以上を選択し、測定した。繊維はほぼまっすぐから、髪の毛のようにカーブしているものがあったが、糸くずのように丸まっていることはなかった。短径（太さ）は、繊維1本の中でもバラツキがあったが、平均的な値を採用した。高分解能SEMは、短径が数nm～200nm程度の繊維の観察時に使用したのだが、一本の繊維が長すぎて、一つの視野に収まらなかった。そのため、視野を移動しつつ写真撮影を繰り返し、その後写真を合成して解析した。

【0054】

<損失正接 (=損失弾性率/貯蔵弾性率)>

(1) 0.5質量%の水分散液となるようにサンプルと水を量り取り、エースホモジナイザー (日本精機株式会社製、AM-T型) で、15000 rpmで15分間分散する。

(2) 25℃の雰囲気中に3時間静置する。

(3) 動的粘弾性測定装置にサンプル液を入れてから5分間静置後、下記の条件で測定し、周波数10 rad/sにおける損失正接 ($\tan \delta$) を求める。

装置 : ARES (100FRTN1型)

(Rheometric Scientific, Inc. 製)

ジオメトリー: Double Wall Couette

温度 : 25℃

歪み : 10% (固定)

周波数 : 1→100 rad/s (約170秒かけて上昇させる)

【0055】

<0.25%粘度>

(1) 0.25質量%の水分散液となるようにサンプルと水を量り取り、エースホモジナイザー (日本精機株式会社製、AM-T型) で、15000 rpmで15分間分散する。

(2) 25℃の雰囲気中に3時間静置する。

(3) よく攪拌した後、回転粘度計 (株式会社トキメック製、B形粘度計、BL形) をセットし、攪拌終了30秒後にローターの回転を開始し、それから30秒後の指示値より粘度を算出する。なお、ローター回転数は60 rpmとし、ローターは粘度によって適宜変更する。

【0056】

<沈降体積>

(1) 0.5質量%の水分散液となるようにサンプルと水を量り取り、蓋付きのガラス容器に入れ、手で20回程度振盪・攪拌する。

(2) サンプル液100 mLを内径25 mmのガラス管に注ぎ込み、数回反転して内容物を攪拌した後、室温で4時間静置する。

(3) 白濁した（あるいは半透明の）懸濁層の体積を目視で観察し、それを沈降体積（％）する。

【0057】

＜水分散性セルロースの「水中で安定に懸濁する成分」の含有量＞

(1) セルロース濃度が0.1質量％の水分散液となるようにサンプルと水を量り取り、エースホモジナイザー（日本精機株式会社製、AM-T型）で、15000rpmで15分間分散する。

(2) サンプル液20gを遠沈管に入れ、遠心分離機にて1000Gで5分間遠心分離する。

(3) 上層の液体部分を取り除き、沈降成分の重量（a）を測定する。

(4) 次いで、沈降成分を絶乾し、固形分の重量（b）を測定する。

【0058】

(5) 下記の式を用いて「水中で安定に懸濁する成分」の含有量（c）を算出する。

$$c = 5000 \times (k1 + k2) \quad [\text{質量}\%]$$

但し、系に水溶性高分子（および／もしくは親水性物質）を含まない場合、k1およびk2は下記の式を用いて算出して使用する。

$$k1 = 0.02 - b$$

$$k2 = \{k1 \times (a - b)\} / (19.98 - a + b)$$

また、系に水溶性高分子（および／もしくは親水性物質）を含む場合、k1およびk2は下記の式を用いて算出して使用する。

$$k1 = 0.02 - b + s2$$

$$k2 = k1 \times w2 / w1$$

$$\text{セルロース} / \text{水溶性高分子（親水性物質）} = f / d \quad [\text{配合比率}]$$

$$w1 = 19.98 - a + b + 0.02 \times d / f$$

$$w2 = a - b$$

$$s2 = 0.02 \times d \times w2 / \{f \times (w1 + w2)\}$$

【0059】

「水中で安定に懸濁する成分」の含有量が非常に多い場合は、沈降成分の重量

が小さな値となるので、上記の方法では測定精度が低くなってしまいます。その場合は(3)以降の手順を以下のようにして行う。

(3') 上層の液体部分を取得し、重量(a')を測定する。

(4') 次いで、上層成分を絶乾し、固形分の重量(b')を測定する。

(5') 下記の式を用いて「水中で安定に懸濁する成分」の含有量(c)を算出する。

$$c = 5000 \times (k_1 + k_2) \quad [\text{質量}\%]$$

但し、系に水溶性高分子(および/もしくは親水性物質)を含まない場合、 k_1 および k_2 は下記の式を用いて算出して使用する。

$$k_1 = b'$$

$$k_2 = k_1 \times (19.98 - a' + b') / (a' - b')$$

【0060】

また、系に水溶性高分子(および/もしくは親水性物質)を含む場合、 k_1 および k_2 は下記の式を用いて算出して使用する。

$$k_1 = b' - s_2 \times w_1 / w_2$$

$$k_2 = k_1 \times w_2 / w_1$$

$$\text{セルロース/水溶性高分子(親水性物質)} = f / d \quad [\text{配合比率}]$$

$$w_1 = a' - b'$$

$$w_2 = 19.98 - a' + b' - 0.02 \times d / f$$

$$s_2 = 0.02 \times d \times w_2 / \{f \times (w_1 + w_2)\}$$

もし、(3)の操作で上層の液体部分と沈降成分の境界が明瞭ではなく分離が難しい場合は適宜セルロース濃度を下げて操作を行う。

【0061】

<ゲル強度>

(1) ゲルの原料となる分散液を、内径約45mmの円筒状ガラス容器に、高さ約45mmになるまで注入・充填する。

(2) 所定の条件でゲル化させる。

(3) ゲルを容器から取り出すことなくそのまま、下記の装置で破断強度(ゲル強度)を測定する。

装置: RHEO METER (NRM-2002J型)

(不動工業株式会社製)

押し込み治具: 10 mm ϕ 球状治具

押し込み速度: 2 cm/min

以下、実施例および比較例により本発明を具体的に説明する。

【0062】

【実施例1】

市販木材パルプ (平均重合度=1710、 α -セルロース含有量=93質量%) を、6×12 mm角の矩形に裁断し、それを充分量の水に浸漬した。その後直ちに水から引き上げザルで軽く水を切った。その時、水分は74質量%だった。これをカッターミル (URSHEL LABORATORIES, Inc. 製「コミトロール」、モデル1700、マイクロカットヘッド/ブレード間隙: 2.029 mm、インペラー回転数: 9000 rpm) に1回通したところ、繊維長が0.25~3.25 mm (0.5 mm以上の成分は約98%) になった。

【0063】

2質量%になるようにカッターミル処理品と水を量り取り、繊維の絡みがなくなるまで攪拌した。この水分散液を砥石回転型粉碎機 (増幸産業株式会社製「セレンディピター」MKCA6-3型、グラインダー: MKE6-46、グラインダー回転数: 1800 rpm) で処理した。処理回数は4回で、グラインダークリアランスを200→60→40→40 μ mと変えて処理した。得られた水分散液の沈降体積は93体積%だった。

【0064】

次いで得られた水分散液を水で希釈して1質量%にし、高圧ホモジナイザー (MFIC Corp. 製「マイクロフルイダイザー」M-110Y型、処理圧力: 110 MPa) で8パスした。これを35000 Gで30分間遠心分離し、上澄みを捨てて得た沈降物を濾紙に挟んで脱水し、水分散性セルロースAを得た。この固形分濃度は15質量%だった。0.25%粘度は70 mPa·sだった。光学顕微鏡および中分解能SEMで観察したところ、長径が10~400 μ m、短径が1~10 μ m、長径/短径比が10~300の微細な繊維状のセルロース

が観察された。損失正接は0.21だった。保水度(JAPAN TAPPI 紙パルプ試験方法No. 26)を測定しようとしたが、全てがカップろ過器を通過してしまい、結局、値を求めることができなかった。「水中で安定に懸濁する成分」の含有量は95質量%だった。それを高分解能SEMで観察したところ、長径が0.9~20 μm 、短径が5~100 nm、長径/短径比が30~300のきわめて微細な繊維状のセルロースが観察された。

【0065】

【実施例2】

市販麦わらパルプ(平均重合度=930、 α -セルロース含有量=68質量%)を、6×12 mm角の矩形に裁断し、4質量%となるように水を加え、家庭用ミキサーで5分間攪拌した。これを高速回転型ホモジナイザー(ヤマト科学、ULTRA-DISPERSER、LK-U型)で1時間分散したところ、繊維長が4 mm以下になった。

この水分散液を砥石回転型粉碎機(増幸産業株式会社製「セレンディピター」MKCA6-3型、グラインダー: MKE6-46、グラインダー回転数: 1800 rpm)で処理した。処理回数は2回で、グラインダークリアランスを60→40 μm と変えて処理した。得られた水分散液の沈降体積は95体積%だった。

【0066】

次いで得られた水分散液を水で希釈して1質量%にし、高圧ホモジナイザー(「マイクロフルイダイザー」M-110Y型、処理圧力: 110 MPa)で20パスし、水性懸濁状組成物Bを得た。粘度は84 mPa·sだった。光学顕微鏡および中分解能SEMで観察したところ、長径が10~900 μm 、短径が1~30 μm 、長径/短径比が6~100の微細な繊維状のセルロースが観察された。損失正接は0.19だった。保水度を測定しようとしたが、全てがカップろ過器を通過してしまい、値を求めることができなかった。「水中で安定に懸濁する成分」の含有量は99質量%だった。それを高分解能SEMで観察したところ、長径が0.7~15 μm 、短径が4~200 nm、長径/短径比が30~350のきわめて微細な繊維状のセルロースが観察された。

【0067】

【実施例3】

実施例2の砥石回転型粉碎機処理品を水で希釈して2%にし、高圧ホモジナイザー（株式会社スギノマシン製「アルティマイザーシステム」HJP25030型、処理圧力：175MPa）で8パスし、水性懸濁状組成物Cを得た。粘度は69mPa・sだった。光学顕微鏡で観察したところ、長径が10～700μm、短径が1～30μm、長径／短径比が10～150の微細な繊維状のセルロースが観察された。損失正接は0.43だった。保水度を測定しようとしたが、全てがカップろ過器を通過してしまい、値を求めることができなかった。「水中で安定に懸濁する成分」の含有量は89質量%だった。それを高分解能SEMで観察したところ、長径が1～20μm、短径が6～300nm、長径／短径比が30～350のきわめて微細な繊維状のセルロースが観察された。

【0068】**【実施例4】**

市販稲わらパルプ（平均重合度＝810、α-セルロース含有量＝82質量%、水分55質量%）を、手で引き裂きながら水に投入し、繊維の絡みがなくなるまで攪拌し、固形分濃度3質量%の水分散液を調製した。繊維長は2.5mm以下だった。

この水分散液を砥石回転型粉碎機（増幸産業株式会社製「セレンディビター」MKCA6-3型、グラインダー回転数：1800rpm）で処理した。処理回数は2回で、1パス目はグラインダーとしてMKE6-46、クリアランス100μmとし、2パス目はMKGAW6-80、50μmで処理した。得られた水分散液の沈降体積は83体積%だった。

次いで得られた水分散液を水で希釈して0.5質量%にし、高圧ホモジナイザー（MFIC Corp. 製「マイクロフルイダイザー」M-140K型、処理圧力：175MPa）で6パスし、水性懸濁状組成物Dを得た。0.25%粘度は43mPa・sだった。光学顕微鏡で観察したところ、長径が30～800μm、短径が1～40μm、長径／短径比が8～120の微細な繊維状セルロースが観察された。損失正接は0.91だった。保水度を測定しようとしたが、一部はカップろ過器を通過し、他の部分は目詰まりを起こしてしまい、結局、値を求め

ることができなかった。「水中で安定に懸濁する成分」の含有量は37質量%だった。それを高分解能SEMで観察したところ、長径が1~20 μm 、短径が10~300 nm、長径/短径比が25~350のきわめて微細な繊維状のセルロースが観察された。

【0069】

【実施例5】

市販木材パルプ（平均重合度=1820、 α -セルロース含有量=77質量%）を、6×16 mm角の矩形に裁断し、固形分濃度が80質量%になるように水を加えた。これを、水とパルプチップができるだけ分離しないよう注意して、カッターミル（URSCHEL LABORATORIES, Inc. 製「コミトロール」、モデル1700、カッティングヘッド/水平刃間隙: 2.03 mm、インペラー回転数: 3600 rpm）に1回通したところ、繊維長が0.75~3.75 mmになった。

【0070】

セルロース濃度が2質量%、そしてカルボキシメチルセルロースナトリウムの濃度が0.0706質量%になるようにカッターミル処理品とカルボキシメチルセルロースナトリウムと水を量り取り、繊維の絡みがなくなるまで攪拌した。この水分散液を砥石回転型粉碎機（増幸産業株式会社製「セレンディピター」MKCA6-3型、グラインダー: MKE6-46、グラインダー回転数: 1800 rpm）で処理した。処理回数は2回で、グラインダークリアランスを110→80 μm と変えて処理した。得られた水分散液の沈降体積は89体積%だった。

【0071】

次いで得られた水分散液を水で希釈して0.5質量%にし、高圧ホモジナイザー（MFIC Corp. 製「マイクロフルイダイザー」M-110Y型、処理圧力: 110 MPa）で8パスし、水性懸濁状組成物Eを得た。0.25%粘度は128 mPa·sだった。光学顕微鏡および中分解能SEMで観察したところ、長径が30~900 μm 、短径が1~50 μm 、長径/短径比が6~200の微細な繊維状のセルロースが観察された。損失正接は0.45だった。保水度を測定しようとしたが、一部はカップろ過器を通過し、他の部分は目詰まりを起こ

してしまい、結局、値を求めることができなかった。「水中で安定に懸濁する成分」の含有量は75質量%だった。それを高分解能SEMで観察したところ、長径が1~20 μm 、短径が8~150 nm、長径/短径比が30~350のきわめて微細な繊維状のセルロースが観察された。

【0072】

【実施例6】

実施例5の砥石回転型粉碎機処理品をそのまま高圧ホモジナイザー (MFIC Corp. 製「マイクロフルイダイザー」M-110Y型、処理圧力: 95 MPa) で4パスし、水性懸濁状組成物Fを得た。0.25%粘度は68 mPa·sだった。光学顕微鏡で観察したところ、長径が10~400 μm 、短径が1~5 μm 、長径/短径比が10~300の微細な繊維状セルロースが観察された。損失正接は0.64だった。保水度を測定しようとしたが、一部はカップろ過器を通過し、他の部分は目詰まりを起こしてしまい、結局、値を求めることができなかった。「水中で安定に懸濁する成分」の含有量は43質量%だった。それを高分解能SEMで観察したところ、長径が1~20 μm 、短径が10~150 nm、長径/短径比が30~300のきわめて微細な繊維状のセルロースが観察された。

【0073】

【実施例7】

セルロース濃度が3質量%、そしてカルボキシメチルセルロースナトリウムの濃度が0.106質量%になるように、実施例5のカッターミル処理品とカルボキシメチルセルロースナトリウムと水を量り取り、繊維の絡みがなくなるまで攪拌した。この水分散液を砥石回転型粉碎機 (増幸産業株式会社製「セレンディピター」MKCA6-3型、グラインダー: MKE6-46、グラインダー回転数: 1800 rpm) で処理した。処理回数は2回で、グラインダークリアランスを150→120 μm と変えて処理した。得られた水分散液の沈降体積は91体積%だった。

【0074】

次いで得られた水分散液を水で希釈して3質量%にし、高圧ホモジナイザー (

MFIC Corp. 製「マイクロフレイダー」M-140K型、処理圧力：200MPa) で5パスし、水性懸濁状組成物Gを得た。0.25%粘度は67mPa・sだった。光学顕微鏡で観察したところ、長径が20~700 μ m、短径が1~50 μ m、長径/短径比が5~150の微細な繊維状のセルロースが観察された。損失正接は0.31だった。保水度を測定しようとしたが、一部はカップろ過器を通過し、他の部分は目詰まりを起こしてしまい、結局、値を求めることができなかった。水分散性セルロースの含有量は59質量%だった。それを高分解能SEMで観察したところ、長径が1~15 μ m、短径が10~80nm、長径/短径比が30~300のきわめて微細な繊維状のセルロースが観察された。

【0075】

【実施例8】

セルロース：カルボキシメチルセルロースナトリウム=85：15（重量部）となるように、実施例3で得られた水性懸濁状組成物にカルボキシメチルセルロースナトリウムを添加し、攪拌型ホモジナイザーで、15分間攪拌・混合した。

次いでこの水性懸濁状組成物をドラムドライヤーにて乾燥し、スクレーパーで掻き取った。これをカッターミル（不二パウダル株式会社製「フラッシュミル」）で、目開き1mmの篩をほぼ全通する程度に粉碎し、水分散性乾燥組成物Hを得た。

【0076】

水分散性乾燥組成物Hの0.25%粘度は61mPa・s、損失正接は0.51であり、水分散性セルロースの含有量は75質量%だった。それを高分解能SEMで観察したところ、長径が1~20 μ m、短径が10~300nm、長径/短径比が30~350のきわめて微細な繊維状のセルロースが観察された。

【0077】

【実施例9】

セルロース：カルボキシメチルセルロースナトリウム=80：20（重量部）となるように、実施例6で得られた水性懸濁状組成物にカルボキシメチルセルロースナトリウムを添加し、攪拌型ホモジナイザーで、15分間攪拌・混合した。

次いでこの水性懸濁状組成物をドラムドライヤーにて乾燥し、スクレーパーで掻き取った。これをカッターミル（不二パウダル株式会社製「フラッシュミル」）で、目開き 1 mm の篩をほぼ全通する程度に粉碎し、水分散性乾燥組成物 I を得た。

【0078】

水分散性乾燥組成物 I の 0.25% 粘度は 66 mPa・s、損失正接は 0.65 であり、水分散性セルロースの含有量は 40 質量% だった。それを高分解能 SEM で観察したところ、長径が 1~20 μ m、短径が 10~150 nm、長径/短径比が 30~300 のきわめて微細な繊維状のセルロースが観察された。

【0079】

【実施例 10】

水分散性乾燥組成物 H（85 重量部）とアルギン酸ナトリウム（20℃における 1% 水溶液粘度が 500~600 mPa・s）（15 重量部）を混合し、ゲル形成性組成物 J を得た。

次に、1 質量%（固形分濃度）となるようにこの組成物 J と水を量り取り、エースホモジナイザー（日本精機株式会社製、AM-T 型）で分散（15000 rpm、10 分間、25℃）した後、5℃で 24 時間静置し、ゲル状組成物 K を得た。ゲル強度（5℃）は 0.04 N だった。

【0080】

【実施例 11】

水分散性乾燥組成物 H（85 重量部）とグアーガム（25℃における 1% 水溶液粘度が 900~1100 mPa・s）（15 重量部）を混合し、ゲル形成性組成物 L を得た。

次に、1 質量%（固形分濃度）となるようにこの組成物 L と水を量り取り、エースホモジナイザー（日本精機株式会社製、AM-T 型）で分散（15000 rpm、10 分間、80℃）した後、5℃で 24 時間静置し、ゲル状組成物 M を得た。ゲル強度（5℃）は 0.16 N だった。

【0081】

【実施例 12】

水分散性乾燥組成物 H (60 重量部) とグルコマンナン (25℃、7 時間静置後の 1% 水溶液粘度が 100 Pa・s 以上) (40 重量部) を混合し、ゲル形成性組成物 N を得た。

次に、1 質量% (固形分濃度) となるようにこの組成物 N と水を量り取り、エースホモジナイザー (日本精機株式会社製、AM-T 型) で分散 (15000 rpm、10 分間、80℃) した後、5℃で 24 時間静置し、ゲル状組成物 O を得た。ゲル強度 (5℃) は 0.32 N だった。

【0082】

これを 60℃で 24 時間静置したところ、ゲル強度 (60℃) は 1.6 N になった。離水や型くずれは観察されなかった。

また、分散後直ちにオートクレーブにて加熱処理 (120℃、15 分間) したところ、ゲル強度 (25℃) が 0.36 N のゲル状組成物ができた。

【0083】

【実施例 13】

水分散性乾燥組成物 I (60 重量部) とグルコマンナン (25℃における 1% 水溶液粘度が 900~1100 mPa・s) (40 重量部) を混合し、ゲル形成性組成物 P を得た。

次に、1 質量% (固形分濃度) となるようにこの組成物 P と水を量り取り、エースホモジナイザー (日本精機株式会社製、AM-T 型) で分散 (15000 rpm、10 分間、80℃) した後、5℃で 24 時間静置し、ゲル状組成物 Q を得た。ゲル強度 (5℃) は 0.11 N だった。これを 80℃雰囲気中に 3 時間静置し、加熱処理を施したところゲル強度 (80℃) は、0.33 N に上がった。離水や型くずれなどは観察されなかった。このゲルは 5℃に冷やしてもほぼ同じゲル強度 (0.31 N) を維持していた。

【0084】

【比較例 1】

市販木材パルプ (平均重合度 = 1050、 α -セルロース含有量 = 97 質量%) を、6×16 mm 角の矩形に裁断し、充分量の水に浸漬した。全てが水に濡れたことを確認した後、ザルで軽く水を切った。この時、固形分濃度は 76 質量%

だった。これを、カッターミル (URSCHEL LABORATORIES, Inc. 製「コミトロール」、モデル1700、カッティングヘッド/水平刃間隙: 2.03 mm、インペラー回転数: 3600 rpm) に1回通したところ、繊維長が0.75~3.25 mmになった。

【0085】

2質量%濃度となるようにカッターミル処理品と水を量り取り、繊維の絡みがなくなるまで攪拌した。この水分散液を砥石回転型粉碎機 (増幸産業株式会社製「セレンディピター」MKCA6-3型、グラインダー/MKE6-46、グラインダー回転数: 1800 rpm) で処理した。処理回数は2回で、グラインダークリアランスを110→80 μ mと変えて処理した。得られた水分散液の沈降体積は90体積%だった。

【0086】

次いで得られた水分散液を水で希釈して1質量%にし、高圧ホモジナイザー (MFIC Corp. 製「マイクロフルイダイザー」M-110Y型、処理圧力: 110 MPa) で8パスし、セルロース水分散液Rを得た。0.25%粘度は36 mPa·sだった。光学顕微鏡および中分解能SEMで観察したところ、長径が40~1000 μ m、短径が1~65 μ m、長径/短径比が4~100の繊維状のセルロースが観察された。損失正接は1.1だった。保水度を測定しようとしたが、一部はカップろ過器を通過し、他の部分は目詰まりを起こしてしまい、結局、値を求めることができなかった。「水中で安定に懸濁する成分」の含有量は18質量%だった。

【0087】

【比較例2】

市販木材パルプ (平均重合度=1210、 α -セルロース含有量=94質量%) を、6×16 mm角の矩形に裁断し、充分量の水に浸漬した。全てが水に濡れたことを確認した後、ザルで軽く水を切った。この時、固形分濃度は78質量%だった。これを、カッターミル (URSCHEL LABORATORIES, Inc. 製「コミトロール」、モデル1700、カッティングヘッド/水平刃間隙: 2.03 mm、インペラー回転数: 3600 rpm) に1回通したところ、

繊維長が0.25~3.25mmになった。

【0088】

2質量%濃度となるようにカッターミル処理品と水を量り取り、繊維の絡みがなくなるまで攪拌した。この水分散液を砥石回転型粉碎機（増幸産業株式会社製「セレンディピター」MKCA6-3型、グラインダー：MKE6-46、グラインダー回転数：1800rpm）で処理した。処理回数は2回で、グラインダークリアランスを110→80 μ mと変えて処理した。得られた水分散液の沈降体積は88体積%だった。

【0089】

次いで得られた水分散液を水で希釈して1質量%にし、高圧ホモジナイザー（MFIC Corp. 製「マイクロフルイダイザー」M-110Y型、処理圧力：110MPa）で8パスし、セルロース水分散液Sを得た。0.25%粘度は56mPa \cdot sだった。光学顕微鏡で観察したところ、長径が50~1050 μ m、短径が1~50 μ m、長径/短径比が4~150の繊維状のセルロースが観察された。損失正接は0.92だった。保水度を測定しようとしたが、一部はカップろ過器を通過し、他の部分は目詰まりを起こしてしまい、結局、値を求めることができなかった。「水中で安定に懸濁する成分」の含有量は25質量%だった。

【0090】

【比較例3】

市販セルロース粉末（平均重合度=390、 α -セルロース含有量=72質量%）を3質量%になるように水に分散した。繊維長は0.005~2mmだった。この水分散液を砥石回転型粉碎機（増幸産業株式会社製「セレンディピター」MKCA6-3型、グラインダー：MKGAW6-80、グラインダー回転数：1800rpm）で処理した。処理回数は2回で、グラインダークリアランスを80→50 μ mと変えて処理した。得られた水分散液の沈降体積は78体積%だった。

【0091】

次いで得られた水分散液を水で希釈して1質量%にし、高圧ホモジナイザー（

MFIC Corp. 製「マイクロフレイダイザー」M-110Y型、処理圧力：110MPa)で8パスし、セルロース水分散液Tを得た。0.25%粘度は69mPa・sだった。光学顕微鏡で観察したところ、繊維状粒子の長径は5~60 μ m、短径は1~30 μ m、長径/短径比は3~25だった。損失正接は1.8だった。保水度を測定しようとしたが、全てがカップろ過器を通過してしまい、値を求めることができなかった。水分散性セルロースの含有量を測定する方法で測定される安定懸濁成分の含有量は69質量%だった。しかしそれを高分解能SEMで観察したところ、粒子の形状は、長径が0.2~1 μ m、短径が20~70nm、長径/短径比が6~30であり、きわめて短繊維化していた。

【0092】

【比較例4】

実施例7の砥石回転型粉砕機処理品をそのまま高圧ホモジナイザー (MFIC Corp. 製「マイクロフレイダイザー」M-110Y型、処理圧力：110MPa)で4パスし、セルロース水分散液Uを得た。0.25%粘度は38mPa・sだった。光学顕微鏡で観察したところ、繊維状粒子の長径は10~500 μ m、短径は1~15 μ m、長径/短径比は5~200だった。損失正接は1.5だった。水分散性セルロースの含有量は9質量%だった。それを中分解能SEMおよび高分解能SEMで繊維状粒子を観察したところ、長径は1~20 μ m、短径は10~300 μ m、長径/短径比は30~300だった。

【0093】

【実施例14~22】

本発明品として、水分散性セルロースA、水性懸濁状組成物B~G、水分散性乾燥組成物H、Iを用いて、ココア飲料を作成した。まず、本発明品0.05% (固形分)、ココア粉末0.5%、全脂粉乳0.8%、グラニュー糖5.0%、乳化剤 (中純度ステアリン酸モノグリセリド) 0.2%、食塩0.05%、の濃度になるようにそれぞれと温水 (80℃) を量り取り、10分間攪拌 (プロペラ攪拌、600rpm、80℃) した。但し、水分散性乾燥組成物HおよびIのみは予備分散、すなわち、0.5%水分散液をエースホモジナイザーで15000rpm、15分間分散 (80℃) してから使用した。

【0094】

次いでマントンゴーリン型ホモジナイザーにて2回均質化处理(15、20 MPa)し、ガラス製耐圧ビンに充填し、121℃で30分間殺菌処理した。流水にて室温まで冷却後、手で10回程度振盪撹拌した後、60℃雰囲気にて1週間静置した。

ココア飲料においては、(1)経時的にココア粒子が沈降し、容器底部に固着すること、(2)容器を振盪しても沈降したココアがなかなか再分散しないこと、(3)乳成分やココアの油成分が分離して飲料の上部に集まること(オイルオフ)、(4)安定剤を添加すると粘度が上がり、のどごし(食感)が悪化すること、などが問題となるが、これらについて評価した結果を表-1に示す。

【0095】

結果から明らかなように、本発明品は0.05%というきわめて少量の配合で、ココアを完全に懸濁するか、あるいは、ある程度沈降しても、容易に再分散できるようにするという効果があった。あわせて、オイルオフの防止効果もあり、かつ、比較的低粘度を維持していた。

【0096】

【比較例5、6】

本発明品のかわりに、市販の微細セルロース(旭化成株式会社製「セオラスクリーム」FP-03)を用い、実施例14に準じてココア飲料を調製し、評価した。但し、微細セルロースの配合量(固形分)は0.4質量%および0.05質量%とした。評価結果を表-2に示す。

なお、使用した微細セルロースの0.25%粘度は1 mPa・sだった。光学顕微鏡観察による粒子の形状はあまり明瞭ではないが長径が約5~10 μm 、短径が約1~2 μm 、長径/短径比が約5だった。損失正接は、粘弾性が低すぎて装置の検出限界以下であり、測定できなかった。保水度を測定しようとしたが、全てがカップろ過器を通過してしまい、値を求めることができなかった。「水中で安定に懸濁する成分」の含有量を測定する方法で得られる成分は65質量%だった。それを高分解能SEMで観察したところ、長径が100~300 nm、短径が20~50 nm、長径/短径比が4~10の棒状粒子が観察された。

【0097】

【比較例 7、8】

本発明品のかわりに、市販の微小繊維状セルロース（ダイセル化学工業株式会社製「セリッシュ」FD-100G）を用い、実施例 14 に準じてココア飲料を調製し、評価した。但し、微小繊維状セルロースの配合量（固形分）は 0.4 質量%および 0.05 質量%とした。評価結果を表-2 に示す。

なお、使用した微小繊維状セルロースの 0.25% 粘度は $41 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ だった。光学顕微鏡観察による粒子の形状は、長径が $100 \sim 500 \mu\text{m}$ 、短径が $2 \sim 40 \mu\text{m}$ 、長径/短径比は $10 \sim 200$ だった。損失正接は 0.64 だった。保水度は 390% だった。「水中で安定に懸濁する成分」の含有量を測定する方法で得られる成分は 14 質量% だった。それを高分解能 SEM で観察したところ、長径が $1 \sim 20 \mu\text{m}$ 、短径が $10 \sim 100 \text{ nm}$ 、長径/短径比が $10 \sim 300$ の繊維状粒子が観察された。

【0098】

【比較例 9～13】

本発明品のかわりに、セルロース水分散液 R～U を用いた場合、および、本発明品を配合しない場合（ブランク）について、実施例 14 に準じてココア飲料を調製し、評価した。セルロース水分散液の配合量は固形分として 0.05 質量% になるようにした。評価結果を表-2 に示す。

【0099】

【実施例 23～25】

本発明品として、水性懸濁状組成物 C、F、水分散性乾燥組成物 I を用いて、酸性乳飲料を作成した。まず、ペクチン（SYSTEMS BIO-INDUSTRIES 製「UNIPECTIN」AYD-358）を 80°C の温水に溶解し、2 質量% 水溶液を調製した。これを 5°C で一晩保存した。ついで、本発明品 0.003%（固形分）、市販 5 倍濃縮酸性乳 20%、2% ペクチン水溶液 1.5%、の濃度になるようにそれぞれと水を量りとり、5 分間攪拌（プロペラ攪拌、 500 rpm 、室温）した。但し、水分散性乾燥組成物 I のみは予備分散、すなわち、0.5% 水分散液をエースホモジナイザーで 15000 rpm 、15 分間

分散（80℃）してから使用した。

【0100】

次いでマントンゴーリン型ホモジナイザーにて均質化处理（15MPa）し、プロペラで攪拌しつつ、85℃で10分間加熱・殺菌処理した後、ガラス製容器に充填し、流水にて室温まで冷却後、手で10回程度振盪攪拌し、その後60℃雰囲気にて3日間静置した。

酸性乳飲料においては、（1）経時的に乳蛋白粒子が沈降し、容器底部に固着すること、（2）容器を振盪しても沈降した乳蛋白粒子がなかなか再分散しないこと、（3）安定剤を過剰に添加すると懸濁安定性は増すが粘度が上がり、のみくちが悪化する（糊状感が感じられる）こと、などが問題となるが、これらについて評価した結果を表-3に示す。

結果から明らかなように、本発明品は乳蛋白粒子の沈降を防止することはできなかったものの、きわめて少量の配合で、沈降した乳蛋白粒子の再分散性を改善する効果のあることがわかった。

【0101】

【比較例14～21】

本発明品のかわりに、比較例5の微細セルロース、比較例6の微小繊維状セルロース、セルロース水分散液S～Uを所定の濃度で用いた場合、および、本発明品を配合しない場合（ブランク）について、実施例26に準じて酸性乳飲料を調製し、評価した。評価結果を表-4に示す。

微細セルロースや微小繊維状セルロースは、本発明品と同様の効果があるが、その配合量は10倍以上必要であった。

【0102】

【実施例26～28】

本発明品として、水性懸濁状組成物C、F、および水分散性乾燥組成物Hを用いて、しゃぶしゃぶ用のごまダレを作成した。まず、食酢以外の成分を回転型ホモジナイザーで5分間（55℃）攪拌した後、水で2倍に希釈した食酢を加え、さらに5分間（55℃）攪拌した。このとき、水分散性乾燥組成物Hのみは予備分散、すなわち、1.5%水分散液を回転型ホモジナイザー10000rpmで

60分間分散(80℃)してから使用した。配合組成は、グラニュー糖30%、ごま油7%、ごまペースト5%、食塩4%、食酢2%、本発明品0.2%(固形分)、キサンタンガム0.05%、のこりは水、とした。ついでガラス製容器に充填し、密栓し、80℃で20分間加熱・殺菌処理した。得られたごまダレサンプルは25℃で5日間静置した。

ごまダレは、適度なボディ感(粘度)があつて、かつ、ごまペーストおよび油成分が分離しないような系の安定性が要求されるが、それらについて評価した結果を、表-5に示す。

【0103】

【比較例22~29】

本発明品のかわりに、比較例5の微細セルロース、比較例6の微細繊維状セルロース、セルロース水分散液T、Uを所定の濃度で用いた場合、および、本発明品を配合しない場合(ブランク)、本発明品を配合しないでキサンタンガムを0.3%に増量した場合について、実施例26に準じてしゃぶしゃぶ用ごまダレを調製し、評価した。評価結果を表-6に示す。

ブランクは粘度が低く、分離が生じた(比較例28)。キサンタンガム増量系は、ごまの蛋白質成分とキサンタンガムが何らかのインタラクションを生じたものと思われ、ゲル化してしまった。一方、それ以外の比較例においては、粘度は比較的高いものもあるが、十分な安定性を示すものはなかった。

【0104】

【実施例29~31】

本発明品として、水性懸濁状組成物C、F、および水分散性乾燥組成物Hを用いて、低脂肪マヨネーズタイプドレッシングを作成した。まず、水、本発明品、キサンタンガム、卵黄をホバートミキサーで5分間攪拌(150rpm)し、次いで攪拌をつづけたまま菜種油を20g/minで加え、さらに10分間攪拌。続いて、調味料混合粉末と食酢を加え、さらに5分間攪拌。最後にコロイドミルで均質化し(クリアランス:10mil、ローター回転数:3000rpm)、ドレッシングを得た。なお、配合組成は、菜種油35%、卵黄10%、食酢7%、本発明品0.4%(固形分)、調味料混合粉末(食塩/塩/芥子粉/グルタミ

ン酸Na = 26 / 9 / 4 / 1) 4%、キサンタンガム 0.3%、のこりは水とした。水分散性乾燥組成物Hのみは予備分散、すなわち、1.5%水分散液を回転型ホモジナイザー 10000 rpm で 60 分間分散 (80℃) してから使用した。

低脂肪マヨネーズタイプドレッシングは、適度なボディ感 (粘度) があって、かつ、糊状感のないキレのよい食感が求められるが、それらについて評価した結果を、表-7 に示す。

【0105】

【比較例 30 ~ 32】

本発明品のかわりに、比較例 5 の微細セルローズ、比較例 6 の微細繊維状セルローズを所定の濃度で使用した場合、および、本発明品を配合しないでキサンタンガムを 0.6% に増量した場合について、実施例 33 に準じて低脂肪マヨネーズタイプドレッシングを調製し、評価した。結果を表-7 に示す。

本発明品を使用した場合は 0.4% という低添加量でありながら、一般的な (低脂肪ではない) マヨネーズと同等のボディ (粘度) を有し、かつ、糊状感のない、キレのよい食感であった。一方、微細セルローズや微小繊維状セルローズの場合、同様のボディを出すのに 2.5% あるいは 1.5% の配合が必要であった。キサンタンガム単独の配合の場合、0.6% とすることで粘度的には同程度になったが、水溶性ガム特有の糊状感が感じられた。

【0106】

【実施例 32、33】

本発明品として、水分散性乾燥組成物HとIを用いて、プリン様ゲルを作成した。まず、本発明品をエースホモジナイザーで 15000 rpm、15 分間分散 (80℃) し、1%水分散液とした。次いで、80℃の温水に、配合成分を加え 10 分間プロペラ攪拌し、マントンゴーリン型ホモジナイザーで均質化处理 (20 MPa) した。これをガラス製耐熱ビンに充填し、直ちに 120℃、20 分間加熱殺菌処理し、プリン様ゲルを得た。なお、配合組成は、牛乳 20%、砂糖 12%、脱脂粉乳 4%、ヤシ油 4%、カップー型カラギーナン 1%、本発明品 0.2%、のこりは水、とした。

通常プリンを殺菌処理すると、蛋白質が熱変性して凝集や離水が生じてしまうので、この点に関し評価した。結果を表-8に示す。

【0107】

【実施例34】

水分散性乾燥組成物とカップ型カラギーナンのかわりに、ゲル形成性組成物Nを1%配合し、それ以外は実施例36に準じてプリン様ゲルを調製し、評価した。結果を表-8に示す。

【0108】

【比較例33、34】

本発明品のかわりに、ネイティブ型ジェランガムを0.5%配合した場合、および、本発明品を配合しない場合（ブランク）について、実施例36に準じてプリン様ゲルの調製、評価を試みた。結果を表-8に示す。

ゲル化剤がカップ型カラギーナンのみの場合（比較例33）は、殺菌処理により凝集と離水が生じた。のこっているゲル部分の強度を測っても意味がないので、測定しなかった。これにジェランガムを加えた場合（比較例32）、多少の改善はみられたが、やはり凝集と離水が生じたので、ゲル強度は測定しなかった。これに対し、水分散性乾燥組成物を配合した場合は（実施例36、37）、分離凝集のないゲルを調製することができた。ゲル化剤としてゲル形成性組成物を使用した場合は、きわめて軟らかいゲルであるにもかかわらず、凝集離水がなかった。一般に軟らかいゲルを形成させるためにはゲル化剤の配合量を減らせばよいが、安定性が低下し、離水しやすくなる。本発明のゲル形成性組成物は、耐熱安定性に優れ、かつ、軟らかいゲルである点、従来のゲル化剤になかった性能を有する。

【0109】

【実施例35】

本発明品として、ゲル形成性組成物Nを用い、介護食を想定した、ごはん配合ゲルを作成した。まず、市販レトルトごはん（28.6重量部）に水（70.4重量部）を加え、家庭用ミキサーで5分間攪拌した。次いで本発明品（1重量部）を配合し、回転型ホモジナイザー（特殊機化工業株式会社製「T. K. ホモミ

クサーMARK II」2.5型)で6000rpm、15分間分散し、ガラス製耐熱ビンに充填し、105℃で30分間加熱処理した。流水で冷却後、5℃雰囲気で一晩静置した。得られたゲルは、分離・凝集のないもので、ゲル強度は0.21Nだった。

【0110】

【実施例36】

本発明品として、水分散性乾燥組成物Hを用いて、果汁含有ゼリーを作成した。まず、本発明品をエースホモジナイザーで15000rpm、15分間分散(80℃)し、1%水分散液とした。次いで、80℃の温水に、配合成分を加え、回転型ホモジナイザー(特殊機化工業株式会社製「T. K. ホモミクサーMARK II」2.5型)で6000rpm、15分間分散し、ガラス製耐熱ビンに充填し、流水で冷却後、加熱殺菌し、ゼリーを得た。なお、配合組成は、グレープフルーツ果汁7.5%、砂糖8.5%、デキストリン(松谷化学工業株式会社製「パインファイバーC」)14%、ネイティブ型ジェランガム0.2%、乳酸カルシウム(5水和物)0.1%、本発明品0.05%、とした。

得られたゼリーは、離水や凝集のない均一なものであり、ゲル強度は0.11Nだった。

【0111】

【表1】

実施例	14	15	16	17	18	19	20	21	22
本発明品	水分散性 セルローズ	水性懸濁状組成物							水分散性 乾燥組成物
	A	B	C	D	E	F	G	H	I
粘度[mPa・s]	5.9	6.1	4.4	2.4	7.2	4.6	3.5	4.6	5.1
ココア粉末懸濁層体積[%]	100	100	32	23	85	45	52	20	29
容器底部へのココアの固着	無	無	無	無	無	無	無	無	無
ココア粉末懸濁層の再分散回数[回]	—	—	1	1	1	1	1	1	1
オイルオフの有無	無	無	無	無	無	無	無	無	無

・粘度は試作直後に測定(B形粘度計、BLアダプター使用、ローター回転速度 12rpm、25℃)

・再分散回数は、容器を倒立し、戻す操作を1回とし、何回で系が均一になるかを数えた。(—: 該当せず)

【0112】

【表 2】

比較例	5	6	7	8	9	10	11	12	13
比較品	微細 セルロース	微細 セルロース	微細繊維状 セルロース	セルロース	セルロース水分散液				ブラ ンク
					R	S	T	U	
比較品の配合量(固形分)[%]	0.05	0.4	0.05	0.4	0.05	0.05	0.05	0.05	0
粘度[mPa・s]	1.7	2.7	1.9	3.4	1.8	1.6	1.6	1.6	1.6
ココア粉末懸濁層体積[%]	1	63	1	56	1	1	1	1	1
容器底部へのココアの固着	有	無	有	有	有	有	有	有	有
固着ココア/ココア粉末懸濁層の再分散回数[回]	12	1	11	5	12	13	9	15	15
オイルオフの有無	有	無	無	無	無	無	無	無	有

【0113】

【表 3】

実施例	23	24	25
本発明品	水性懸濁状組成物		水分散性 乾燥組成物
	C	F	I
	3.1	3.2	3.0
粘度[mPa・s]	2	2	2
沈降乳蛋白の体積[%]	2	2	4
沈降乳蛋白の再分散回数[回]			

・粘度は試作直後に測定 (B形粘度計、BL アダプター使用、ローター回転速度 12rpm、25℃)

・再分散回数は、容器を倒立し、戻す操作を 1 回とし、何回で沈降物がなくなるか数えた。

【0114】

【表 4】

比較例	14	15	16	17	18	19	20	21
比較品	微細セルロース		微小繊維状 セルロース		セルロース水分散液			ブランク
					S	T	U	
比較品の配合量(固形分) [%]	0.003	0.05	0.003	0.05	0.003	0.003	0.003	0
粘度[mPa・s]	2.2	2.4	2.2	2.5	2.2	2.3	2.2	2.2
沈降乳蛋白の体積 [%]	1	2	1	3	1	1	1	1
沈降乳蛋白の再分散回数[回]	44	3	10	4	11	30	15	46

【0115】

【表 5】

実施例	26	27	28
本発明品	水性懸濁状組成物		水分散性 乾燥組成物
	C	F	H
粘度[mPa・s]	320	342	331
安定性	分離・凝集のな い均一な状態	分離・凝集のな い均一な状態	分離・凝集のな い均一な状態

・粘度は試作直後に測定(回転式粘度計、ずり速度 20 s^{-1} 、 25°C)。

なお、粘度計は Rheometric Scientific Inc. 製 RM180 型を使用。

・安定性は外観を目視で観察した。

【0116】

【表 6】

比較例	22	23	24	25	26	27	28	29
比較品	微細セルロース	微小繊維状 セルロース		セルロース水分散液		ブラック		キサンタンガム増量系
比較品の配合量 (固形分) [%]	0.2	1	0.2	1	T	U	0	0
粘度[mPa・s]	212	225	220	290	240	236	207	—
安定性	下部に透 明層(29%) 発生	下部に透 明層(8%) 発生	下部に透 明層(22%) 発生	下部に透 明層(6%) 発生	下部に透 明層(11%) 発生	下部に透 明層(8%) 発生	下部に透 明層(32%) 発生	ゲル化

【0117】

【表7】

実施例／比較例	実施例			比較例		
	29	30	31	30	31	32
本発明品／比較品	水性懸濁状組成物		水分散性 乾燥組成物	微細 セルロース	微細繊維状 セルロース	キサンタン ガム0.6% 配合系
	C	F	H			
本発明品／比較品の 配合量(固形分) [%]	0.4	0.4	0.4	2.5	1.5	0
粘度 [Pa・s]	22.0	21.3	20.8	21.1	20.5	19.1
食感	糊状感のな いキレのよ い食感	糊状感のな いキレのよ い食感	糊状感のな いキレのよ い食感	糊状感のな いキレのよ い食感	糊状感のな いキレのよ い食感	糊状感のあ る食感

・粘度は回転式粘度計 (Rheometric Scientific Inc. 製 RM180 型、ざり速度 50 s^{-1} 、 25°C) で測定。

【0118】

【表 8】

実施例／比較例	実施例			比較例	
	32	33	34	33	34
	水分散性乾燥組成物		ゲル形成性組成物	ジェランガム	フランク
本発明品／比較品	H	I	N		
本発明品／比較品の配合量[%]	0.2	0.2	1	0.5	0
カッパ-型ガラキ-ナンの配合量[%]	1	1	0	1	1
分離・凝集	なし	なし	なし	あり	あり
ゲル強度[N]	42	36	5	—	—

・粘度は回転式粘度計 (Rheometric Scientific Inc. 製 RM180 型、ずり速度 50 s^{-1} 、 25°C) で測定。

【0119】

【発明の効果】

本発明の微細な繊維状のセルロースは、食品用素材として、食品に十分な増粘性および安定性（耐熱性、懸濁性、等）を付与することができる。その微細な繊維状のセルロースは、安価な植物細胞壁由来のセルロースを原料とし、経済的なプロセスで製造することができ、さらにセルロースを主体とした新規なゲルを提

供することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 食品に十分な増粘性および安定性（耐熱性、懸濁性、等）を付与することのできる食品用の素材を提供すること。その食品用素材を、安価な原料を用いて、かつ、経済的なプロセスで製造すること。さらには、セルロースを主体とした新規なゲルを提供すること。

【解決手段】 植物細胞壁を原料としたきわめて微細な繊維状のセルロース。これを製造するためには特定の物性を有する原料を使用し、かつ、段階的にサイズリダクションすることがよい。水溶性高分子等の配合により乾燥組成物にすることもできる。また、この乾燥組成物とグルコマンナン等の多糖類はゲルを形成する。このゲルは耐熱保形性に優れ、新規な食品への応用が期待される。

【選択図】 選択図なし

特願 2002-204740

出願人履歴情報

識別番号

[000000033]

1. 変更年月日

2001年 1月 4日

[変更理由]

名称変更

住所

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

氏名

旭化成株式会社

2. 変更年月日

2003年 4月 22日

[変更理由]

名称変更

住所変更

住所

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

氏名

旭化成株式会社